This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

Bibliographic Fields

Document Id ntity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平6-100600

(43)【公開日】

平成6年(1994)4月12日

Public Availability

(43)【公開日】

平成6年(1994)4月12日

Technical

(54)【発明の名称】

還元ケラチンの製造方法

(51)【国際特許分類第5版】

C07K 15/20 8517-4H

3/02

3/08

3/24

【請求項の数】

3

【全頁数】

6

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平4-277830

(22)【出願日】

平成4年(1992)9月22日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 100600

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1994 (1994) April 12 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1994 (1994) April 12 days

(54) [Title of Invention]

MANUFACTURING METHOD OF REDUCTION KERATIN

(51) [International Patent Classification, 5th Edition]

C07K 15/20 8517-4H

3/02

3/08

3/24

[Number of Claims]

3

[Number of Pages in Document]

6

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 4 - 277830

(22) [Application Date]

1992 (1992) September 22 days .

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000147213

【氏名又は名称】

株式会社成和化成

【住所又は居所】

大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号

(71)【出願人】

【識別番号】

592005788

【氏名又は名称】

山内 清

【住所又は居所】

大阪府河内長野市北青葉台27-19

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

山内 漕

【住所又は居所】

大阪府河内長野市北青葉台27-19

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

三輪 鐵雄

Abstract

(57)【要約】

【目的】

高分子量成分が多く、かつ架橋可能なチオール基を有し、たとえば膜、フィルム、繊維、スポンジなどの産業用品の製造に好適に使用される還元ケラチンを短時間で製造する。

【構成】

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000147213

[Name]

SEIWA KASEI, K.K. (DB 69-348-6227)

[Address]

Osaka Prefecture Higashi Osaka City Nunoichi-cho 1-2-14

(71) [Applicant]

[Identification Number]

592005788

[Name]

YAMAUCHI IT IS CLEAR

[Address]

Osaka Prefecture Kawachinagano City north Aobadai 27 - 19

(72) [Inventor]

[Name]

Yamauchi it is clear

[Address]

Osaka Prefecture Kawachinagano City north Aobadai 27 - 19

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Miwa Tetsuo

(57) [Abstract]

[Objective]

high molecular weight component is many, at same time possesses crosslinkable thiol group, produces thereduction keratin which is used for ideal for production of for example film, film, fiber, sponge or other industry goods with short time.

[Constitution]



ケラチン含有物質を水性媒体中、蛋白質変成 剤の存在下、または蛋白質変成剤と界面活性 剤の存在下で、好ましくは超音波照射のもとに、 還元剤により還元し、不溶物を除去した後、塩 析して還元ケラチンを水性媒体中から沈殿させ て、単離する。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ケラチン含有物質を水性媒体中、蛋白質変成剤の存在下で、還元剤により還元し、不溶物を除去した後、塩析することを特徴とする還元ケラチンの製造方法。

【請求項2】

ケラチン含有物質を水性媒体中、蛋白質変成剤と界面活性剤の存在下で、還元剤により還元し、不溶物を除去した後、塩析することを特徴とする還元ケラチンの製造方法。

【請求項3】

超音波照射のもとに還元を行う請求項 1 または 2 記載の還元ケラチンの製造方法。

Specification

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】

本発明は、高分子量成分が多く、かつ架橋可能なチオール基を有する還元ケラチンの製造方法に関する。

本発明によって得られる還元ケラチンは、架橋可能なチオール基を有することと、高分子量成分が多いという特性を利用して、たとえば膜、フィルム、繊維、スポンジなどの製造に好適に使用される。

[0002]

【従来の技術】

毛髪、獣毛、羽毛などの動物組織中に構造タンパクとして存在するケラチンは、従来から、フィルム、繊維などの産業素材原料として注目されてきた。

しかしながら、ケラチンは、通常の溶媒に対して 不溶もしくは難溶であるため、溶液状態を経て keratin containing substance in aqueous medium, under, or protein modifier and detergent existing of protein modifier under existing, in origin of preferably ultrasound irradiation, it reduces with the reductant, after removing insoluble matter, salt precipitation doing, precipitating thereduction keratin from in aqueous medium, it isolates.

[Claim(s)]

[Claim 1]

keratin containing substance in aqueous medium and under existing of protein modifier, it reduces with reductant, after removing insoluble matter, salt precipitation it does and the manufacturing method, of reduction keratin which is made feature

[Claim 2]

keratin containing substance in aqueous medium, under existing of protein modifier and detergent, itreduces with reductant, after removing insoluble matter, salt precipitation it does and manufacturing method. of reduction keratin which is made feature

[Claim 3]

manufacturing method. of reduction keratin which is stated in Claim 1 or 2 whichreduces in origin of ultrasound irradiation

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

It regards manufacturing method of reduction keratin where as for this invention, high molecular weight component is many, at same time possesses crosslinkable thiol group.

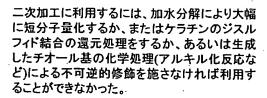
Reduction keratin which is acquired with this invention making use of the characteristic that, is many a thing and a high molecular weight component which possess crosslinkable thiol group is used for ideal for for example film, film, fiber, sponge or other production.

[0002]

[Prior Art]

keratin which exists as structure protein was observed in hair, animal fur, feather or other animal tissue fromuntil recently, as film, fiber or other industry material starting material.

But, because it is a insoluble or a poorly soluble vis-a-vis conventional solvent, passing by solution state, it utilizes in



[0003]

[0004]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、加水分解により短分子量化した ケラチン加水分解物は、分子量が小さいために フィルムなどに加工したときに強度が劣り、また 水中ではすぐ崩壊するなどの問題があった。

[0005]

一方、ケラチン含有物質から還元ケラチンを得るための還元処理においては、ケラチン含有物質にチオグリコール酸などの還元剤と尿素などの蛋白質変成剤とからなる可溶化剤を加えて可元抽出した後、透析、限外濾過などによって可溶化剤を除去することが行われているが、この透析や限外濾過は、大量の水、還元剤、蛋白間変成剤などの浪費を引き起こす上に、製造時間。 と製造費用の増大を引き起こし、しかも過剰の還元剤や蛋白質変成剤の廃棄に伴い公害を引き起こすという問題があった。

[0006]

さらに、透析や限外濾過は長時間を要するため、還元により生成したチオール基がそれらの間に酸化されて再結合し、架橋可能なチオール基が失われるという問題があり、また、透析や限外濾過による場合は、還元抽出された還元ケラチンに分子量の低いものが相当量含まれるた

secondary processing, to greatly short molecular weight itconverts keratin, with hydrolysis, or does reduction process of disulfide bond of keratin?, Or if irreversible decoration was not administered with chemical treatment (alkylation reaction etc) of the thiol group which is formed it utilizes it was not possible.

[0003]

namely, so far, passing by solution state, it utilizes keratin in the secondary processing, hydrolysis doing above-mentioned keratin containing substance with acid, alkali or the enzyme, it utilizes to short molecular weight as aqueous solution of keratin hydrolysate whichit converts?, Or reducing disulfide bond of keratin in thiol group with common usewith reductant and urea or other protein modifier, it utilizes it makes alkylation derivative for recombination prevention of thiol group of above-mentioned reduction keratin as the aqueous solution of reduction keratin which it forms, or with mono iodo acetic acid?, Or with sodium sulfite/tetra thionic acid sodium to S-SO₃ Na⁺ it converts with it wasutilized as aqueous solution of keratin derivative which chemical modification is done in the irreversible.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention]

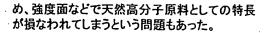
But, to short molecular weight keratin hydrolysate which is converted when because the molecular weight is small processing in film etc, intensity being inferior, in addition at underwater had or other problem which collapses immediatelywith hydrolysis.

[0005]

On one hand, after reducing including solubilizer which consists of the thioglycolic acid or other reductant and urea or other protein modifier in keratin containing substance regarding reduction process in order toobtain reduction keratin from keratin containing substance, extracting, is removed isdone solubilizer with such as dialysis, ultrafiltration, but as for this dialysis and the ultrafiltration, water of large scale, in addition to causing reductant, protein modifier or other waste, Increase for production time and production expense is caused, there was a problem that pollution is caused furthermore attendant upon reductant of excess and abolition of protein modifier.

[0006]

Furthermore, dialysis and ultrafiltration do in order to require lengthy, thiol group which is formed with reduction oxidation being done at thosetime, recombination, in addition, with dialysis and ultrafiltration when, it is reduced is extracted because those where molecular weight is low in the reduction keratin which is problem that crosslinkable thiol group is lost,



[0007]

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記事情に鑑み、ケラチン含有物質から還元抽出された還元ケラチンの単離成分の単加について鋭意検討を重ねた結果、ケラチン含有物質を水性媒体中、蛋白質変成剤の下で、環元剤で還元し、不溶物を遠心または単りが表した後、得られた水溶液に進り除去した後、得られた水溶液に進をがあるときは、抽出された還元ケラ離かとの還元状態を保持したまま短時間で単なれ、高分子量成分が多く、かつ架橋可能なよれ、高分子量成分が多く、かつ架橋可能なオール基を有する還元ケラチンが容易に得られることを見出し、本発明を完成するにいたった。

[0008]

すなわち、ケラチン含有物質を上記のように水性媒体中で還元すると、還元された還元ケラチンは水性媒体中に溶解し、ケラチンを包んでいたキューティクルなどは不溶物として水性媒体中に存在する。

[0009]

そこで、この不溶物を遠心または濾過により除去した後、塩化ナトリウムや硫酸アンモニウムなどの無機塩を添加して溶液のイオン化強度を上げると塩析が生じ、水性媒体中に溶解していた還元ケラチンが還元された状態を保持したまま、つまりケラチンを還元したときに生成したチオール基がほぼ保持された状態で、溶液中から高収率で沈殿する。

[0010]

一方、還元剤、蛋白質変成剤、界面活性剤などは、水性媒体中に溶解して水性媒体中に残るので、濾過、遠心分離などにより還元ケラチンを 反応液から単離することができる。

[0011]

この際、低分子量の蛋白質は水性媒体中に溶解しやすいため、単離された還元ケラチン中には低分子量のものがほとんど含まれず、したがって、高分子量成分の多い還元ケラチンが得ら

equivalent amount it is included, Is impaired in intensity aspect etc, there was also a problem that the feature as natural polymer starting material.

[0007]

[Means to Solve the Problems]

You consider this inventor, to above-mentioned situation, result ofrepeating diligent investigation concerning making efficient of isolation method of reduction keratin which it is reduced is extracted from keratin containing substance and increaseof high molecular weight component in said reduction keratin, in aqueous medium, under, or the protein modifier and detergent existing of protein modifier under existing, reduces the keratin containing substance with reductant, After removing insoluble matter with centrifugation or filtration. adding the sodium chloride and ammonium sulfate or other inorganic salt in aqueous solution which is acquired, when salt precipitation doing, while reduction keratin which is extracted keeps reducing state itis isolated with short time, reduction keratin where high molecular weight component ismany, at same time possesses crosslinkable thiol group is acquired easily index, Completing this invention it reached point of.

[8000]

When namely, keratin containing substance as description above is reduced in aqueous medium, it meltsreduction keratin which is reduced in aqueous medium, it exists in the aqueous medium as for cuticle etc which wrapped keratin as insoluble matter.

[0009]

Then, after removing this insoluble matter with centrifugation or filtration, adding sodium chloride and ammonium sulfate or other inorganic salt, when it increases ionization intensity of solution, when while state where reduction keratin which salt precipitation occurs, is dissolving in aqueous medium is reduced is kept, in other words reducing keratin, with state where thiol group which is formed is almostkept, From in solution it precipitates with high yield.

[0010]

On one hand, because reductant, protein modifier, detergent etc, melting in aqueous medium, remains in aqueous medium, it can isolate reduction keratin from reaction mixture withfiltration and centrifugal separation etc.

[0011]

In this case, to melt protein of low-molecular-weight it damages easily in the aqueous medium, those of low-molecular-weight are not for most part included in thereduction keratin which is isolated, therefore, reduction れる。

[0012]

また、水性媒体中から還元ケラチンが短時間で 沈殿するので、長時間を要する透析や限外瀘 過による場合のように還元ケラチン中のチオー ル基が酸化を受けることが少なく、したがってチ オール基がほとんど損なわれることなく保持さ れる。

[0013]

上記方法によれば、分子量が 30,000~130,000 のものを主成分とし、アミノ酸 100 残基当り4~16 個のシステインを有する還元ケラチンが得られる。

そして、その収率は人間の毛髪や羊毛を出発 原料とする場合 35~50%程度であり、羽毛を出 発原料とするときは収率が約80%に達する。

[0014]

ここで、上記の還元ケラチンがアミノ酸 100 残基当り 4~16 個のシステインを有することと、還元ケラチンがその還元状態をほぼ保持したまま、つまり還元により生成したチオール基をほぼ保持した状態で得られることとの関係について説明すると、次の通りである。

[0015]

ケラチンは、その含有物質の種類によって多少異なるが、アミノ酸分析すると、一般にアミノ酸100残基当り2~8個のシスチン(ハーフシスチンとしては4~16個)を含んでいる。

[0016]

そこで、このケラチンを還元すると、シスチン中のジスルフィド結合(-S-S-結合)が開裂してチオール基(-SH 基)になり、シスチンはシステインになる。

[0017]

したがって、還元されたケラチンはチオール基を有しているが、従来は長時間を要する透析や限外濾過により還元剤や蛋白質変成剤などの可溶化剤を除去していたため、それらの間にチオール基が酸化を受けて失われていたが、本発明では塩析により還元ケラチンを反応液中から短時間で沈殿させて単離するので、チオール基が酸化を受けることが少なく、還元状態をほぼ保持したまま還元ケラチンが得られる。

keratin where high molecular weight component is many is acquired.

[0012]

In addition, reduction keratin being short time from in aqueous medium, because it precipitates, with dialysis and ultrafiltration which require lengthy like when thiol group in reduction keratin receives the oxidation, it is small, it is kept without therefore thiol group being for most part impaired.

[0013]

According to above-mentioned method, molecular weight designates thingssuch as 30,000 - 130,000 as main component, per amino acid 100 residue reduction keratin which possesses cysteine 4 - 16 is acquired.

And, as for yield when hair of person and wool isdesignated as starting material, when with 35 - 50% extent, designating the feather as starting material, yield approximately reaches to 80%.

[0014]

When here, you explain concerning relationship with thingwhich is acquired with state which almost keeps thiol group which isformed above-mentioned reduction keratin per amino acid 100 residue while thing andreduction keratin which possess cysteine 4 - 16 almost keep reducing state, in other words with reduction, as follows is.

[0015]

keratin differs more or less in kind of containing substance, but when the amino acid analysis it does, per amino acid 100 residue 2 - 8 cystine (As half cystine 4 - 1 6) are included generally.

[0016]

Then, when this keratin is reduced, disulfide bond (-S-S-connection) in cystine doing, the cleavage it becomes thiol group (-SH group), cystine becomes cysteine.

[0017]

Therefore, keratin which is reduced it has possessed thiol group, butbecause until recently because reductant and protein modifier or other solubilizer were removed with dialysis and ultrafiltration which require lengthy, thiol group receiving oxidation at those time, it was lost, but with this invention from in reaction mixture precipitating reduction keratin with short time dueto salt precipitation, it isolates, thiol group receives oxidation, while is small, almost keeps the reducing state reduction keratin is acquired.

[0018]

したがって、本発明により得られる還元ケラチンは、その出発物質のケラチン含有物質中のケラチンに応じて、アミノ酸100残基当り4~16個のシステインを有しており、これは還元ケラチンが還元により生成したチオール基をほぼ保持した状態で得られたことに相当する。

[0019]

また、ケラチンの分子量は、その含有物質によって多少異なるが、一般に 10,000~130,000 である。

本発明では塩析により還元ケラチンを反応液中から沈殿させて単離するので、水に溶解しやすい低分子量の蛋白質(この中には低分子量の還元ケラチンも含まれる)がほとんど含まれず、分子量 30,000~130,000 のものを主成分とする高分子量成分の多い還元ケラチンが得られる。

[0020]

本発明において還元ケラチンとは、還元工程を経て得られたものをいうが、その還元によりケラチン中のシスチンのすべてが還元されているということを意味するものではなく、ケラチン中のシスチンの一部が還元されることなく残存しているものであってもよい。

[0021]

そして、上記のようにして得られた還元ケラチンは凍結乾燥法などの手段により粉末にしたり、あるいは必要に応じ少量の界面活性剤と酸化防止のための還元剤を添加した水に溶解することによって、還元ケラチンの水溶液とすることができる。

[0022]

本発明において、還元ケラチンを得るにあたり、 出発原料として用いるケラチン含有物質として は、ケラチンを含むものであればよく、たとえば 人間の毛髪、羊毛、馬毛、牛毛などの獣毛や、 鶏などの鳥類の羽毛、牛などの動物の爪や角、 ひずめ(蹄)、魚のうろこ(鱗)などを用いることが できる。

[0023]

上記の水性媒体は、水単独、または水と水混和性の有機溶媒との混合物であってもよく、含水率が 50 重量%以上、好ましくは 80 重量%以上の溶媒を用いる。

[0018]

Therefore, it depends on this invention and reduction keratin which isacquired per amino acid 100 residue has had cysteine 4 - 16 according to keratin in the keratin containing substance of starting substance, this reduction keratin is suitable to thingwhich is acquired with state which almost keeps thiol group which isformed with reduction.

[0019]

In addition, molecular weight of keratin differs more or less in containing substance, but 10,000 - 130,000 it is general.

With this invention precipitating reduction keratin from in reaction mixture due to salt precipitation, because it isolates, protein (In this also reduction keratin of low-molecular-weight is included.) of low-molecular-weight which itis easy to melt in water is not for most part included, thereduction keratin where high molecular weight component which designates those of molecular weight 30,000~130,000 as main component is many is acquired.

[0020]

Regarding to this invention, reduction keratin, passing by reduction step ,means that it acquires, but that everything of cystine in keratin is reduced by that reduction it is not something where you say andmean, it is possible to be something which has remained without portion of cystine in keratin being reduced.

[0021]

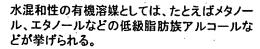
Reduction keratin which it acquires and, as description above makes powder with lyophilization method or other means, can make aqueous solution of reduction keratin itmelts in detergent of trace and water which adds reductant for oxidation prevention or according to need with.

[0022]

Regarding to this invention, when you obtain reduction keratin, if itshould have been something which includes keratin as starting material as keratin containing substance which it uses, hair, wool, horse wool, cattle wool or other animal fur of for example person and the fingernail and angle of feather, cattle or other animal of chicken or other birds, be warped (Hoof), the cavity of fish (scale) etc can use.

[0023]

Above-mentioned aqueous medium is good even with mixture of water alone, or water and organic solvent of water miscibility, moisture content uses the solvent of 50 weight % or more, preferably 80 weight % or more.



[0024]

還元剤は、ケラチン含有物質中のケラチンのジスルフィド結合を還元してチオール基に変換する作用をするものであり、この還元剤としては、たとえば2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸、ジチオスレイトール、ジチオエリトリトールなどのチオール化合物;トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィンなどの有機リン化合物;亜硫酸水素ナトリウムなどの還元能力を持つ無機化合物などが挙げられる。

[0025]

これらの還元剤の使用量は、通常、ケラチン含有物質 10g に対して 0.05~0.50 モルであり、還元反応の効率と経済性を考慮すると、ケラチン含有物質 10g に対して 0.05~0.20 モルが好ましい。

[0026]

蛋白質変成剤は、ケラチン中の水素結合を切断する作用を有するもので、その具体例としては、たとえば尿素、チオ尿素などが好適なものとして挙げられる。

そして、爪、ひずめ、うろこなどのように堅い組織のケラチン含有物質を使用する場合には、粉砕した後、蛋白質に対して溶解作用を有する水酸化ナトリウム、アンモニアなどのアルカリを溶解助剤として用いることが好ましい。

[0027]

こらの蛋白質変成剤の濃度と使用量は、ケラチン含有物質の溶解性などを考慮して決定するのが適しているが、通常、ケラチン含有物質に対して3~10mol/1濃度のものを5~40倍重量、好ましくは5~8mol/1濃度のものを10~30倍重量である。

[0028]

本発明において、還元工程は、上記のような蛋白質変成剤の存在下、または蛋白質変成剤と界面活性剤の存在下で行われるが、後者のように界面活性剤を共存させた場合は、還元速度が速くなり、ケラチン含有物質からの還元ケラチンの抽出速度が向上する。

ただし、界面活性剤は還元ケラチンを可溶化する作用があるので、塩析のために添加する無機 塩を多くする必要がある。 As organic solvent of water miscibility, you can list for example methanol. ethanol or other lower fatty alcohol etc.

[0024]

As for reductant, reducing disulfide bond of keratin in keratin containing substance, beingsomething which does action which it converts to thiol group, you can list inorganic compound etc which has for example 2-mercaptoethanol, thioglycolic acid, dithiothreitol, dithio erythritol or other thiol compound; tripropyl phosphine, tributyl phosphine or other organophosphorus compound; sodium hydrogen sulfite or other reducing capability as this reductant.

[0025]

As for amount used of these reductant, when with 0.05 - 0.50 mole, efficiency and economy of reduction reaction are considered usually, vis-a-vis keratin containing substance 10g, 0.05 - 0.20 mole are desirable vis-a-vis the keratin containing substance 10g.

[0026]

protein modifier is listed being something which possesses action whichcuts off hydrogen bond in keratin, for example urea. thiourea etc making preferred ones, as embodiment.

And, fingernail, be warped, cavity or other way, when the keratin containing substance of hard organization is used, after pulverizing, it uses sodium hydroxide, ammonia or other alkali which possesses dissolving action vis-a-vis protein as dissolving aid it isdesirable.

[0027]

It is dense, and others as for concentration and amount used of protein modifier, considering solubility etc of keratin containing substance, deciding is suitable, butthose of 3 - 10 mol/l concentration 5 - 40 times weight, those of preferably 5~8 mol/l concentration it is 10-30 times weight usually, vis-a-vis keratin containing substance.

[0028]

Regarding to this invention, reduction step, as description above is done underexisting under, or protein modifier and detergent existing of protein modifier, butlike the latter when detergent it coexists, reduction rate becomes quick, extraction rate of reduction keratin from keratin containing substance improves.

However, because detergent is action which reduction keratin the solubilizing is done, it is necessary to make inorganic salt which is addedbecause of salt precipitation many.

[0029]

上記界面活性剤としては、下記のアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン界面活性剤のいずれも用いることができる。

[0030]

アニオン界面活性剤としては、たとえばドデシル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸塩、アルキル硫酸エステル塩、脂肪酸アルコールリン酸エステル塩、スルホコハク酸エステル塩などのアニオン界面活性剤が挙げられる。

[0031]

カチオン界面活性剤としては、たとえば次式で 示されるカチオン界面活性剤などが挙げられ る。

$(R^1 \cdot R^2 \cdot R^3 \cdot R^4 N)^+ X^-$

[式中、R¹、R²、R³ および R⁴ の 1 個または 2 個は直鎖もしくは分岐鎖を有する炭素数 8~20 のアルキル基またはヒドロキシアルキル基であり、残余は水素原子、炭素数 1~3 のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基またはベンジル基である。X はハロゲン原子、炭素数 1~2 個のアルキル硫酸基またはアルキルピリジニウムハライドなどの芳香族四級アミン塩などである」。

[0032]

両性界面活性剤としては、たとえば脂肪族アミンの N-カルボキシメチル体、N-スルホアルキル化体、イミダソリンスルホン酸などのベタイン系の両性界面活性剤(疎水基は主として炭素数12~14 のアルキル基またはアシル基、対イオンはアルカリ金属などである)などが挙げられる。

[0033]

ノニオン界面活性剤としては、たとえばポリオキシエチレンアルキルエーテル型、脂肪酸エステル型、ポリエチレンイミン型、ポリグリセリンエーテル型、ポリグリセリンエステル型などのノニオン界面活性剤(疎水基は主として炭素数 12~14のアルキル基もしくはアシル基である)などが挙げられる。

[0034]

そして、この界面活性剤の還元工程での使用量はケラチン含有物質の5~50重量%が好ましい。

[0035]

界面活性剤としては、前記したように、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活

[0029]

As above-mentioned detergent, in each case of below-mentioned anionic surfactant, cationic surfactant, amphoteric surfactant, nonionic surfactant you can use.

[0030]

As anionic surfactant, you can list for example sodium dodecyl sulfate or other alkyl sulfonate, alkyl sulfuric acid ester salt, aliphatic acid alcohol phosphoric acid ester salt, sulfosuccinic acid ester salt or other anionic surfactant.

[0031]

As cationic surfactant, you can list cationic surfactant etc which is shown with the for example next formula.

${R^1 * R^2 * R^3 * R^4 N} < sup > + X^-$

{In Formula, as for 1 or 2 of R¹, R², R³ and R⁴ with alkyl group or hydroxyalkyl group of carbon number 8~20 which possesses straight chain or branched chain, remainder is the alkyl group or hydroxyalkyl group or benzyl group of hydrogen atom, carbon number 1~3. X being a alkyl sulfuric acid group or a alkyl pyridinium halide or other aromatic quaternary amine salt etc of halogen atom, carbon number 1~2, it is }.

[0032]

As amphoteric surfactant, you can list N- carboxymethyl body of for example aliphatic amine and amphoteric surfactant (As for hydrophobic group alkyl group or acyl group, counterion of carbon number 12~14 is alkali metal etcmainly.) etc of N-sulfo alkylated compound, imidazoline sulfonic acid or other betaine-based.

[0033]

As nonionic surfactant, you can list for example polyoxyethylene alkyl ether type, fatty acid ester type, polyethylene imine type and the polyglycerine ether type, polyglycerine ester type or other nonionic surfactant (hydrophobic group is alkyl group or acyl group of carbon number 12~14 mainly.) etc.

[0034]

And, amount used with reduction step of this detergent 5 - 50 weight% of keratin containing substance is desirable.

[0035]

As detergent, as before inscribed, in each case of anionic surfactant, cationic surfactant, amphoteric surfactant,



性剤、ノニオン界面活性剤のいずれも使用することができるが、なかでもアニオン界面活性剤、たとえばアルキル硫酸塩やポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩などが特に好ましい。

[0036]

還元工程の具体的操作は、たとえば次のように して行われる。

すなわち、ケラチン含有物質をその全量が浸るに充分な5~40重量倍の3~10M(mol/l)の蛋白質変成剤水溶液、たとえば尿素の場合には、5~8M の尿素水溶液に浸漬し、還元剤または還元剤と界面活性剤を加えてから容器を密栓し、室温~100 deg Cで1~24 時間加熱攪拌する。

[0037]

上記還元工程において、反応系に超音波を照射すると、還元抽出作用を促進することができ、 還元工程に要する時間を短縮することができる。

超音波照射はプローブ型、浴槽型などの公知 の超音波照射装置を用いることができる。

超音波照射の強さは反応系の大きさにより異なるが、たとえば反応系の大きさが 1 リットル以下のときは出力 50~200W で充分である。

[0038]

上記の還元工程を経て得られた反応液は、不 溶物を含むので、これを遠心分離や濾過により 除去した後、塩析により還元ケラチンを沈殿さ せる。

[0039]

塩析は、塩化ナトリウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウムなどの無機塩を上記不溶物除去後の水溶液に加えることによって行われる。

この塩析にあたっては、上記水溶液を塩酸などの酸を加えて弱酸性(pH3~5、特に3.5 付近が好適)にしておくことが好ましい。

また、アセトンやメタノール、エタノールなどの極 性有機溶媒を併用添加し、塩析効果を上げても よい。

[0040]

この塩析にあたっての無機塩の添加量は、ケラ チン素抽出液(キューティクルなどの不溶物を除 nonionic surfactant you canuse, but anionic surfactant. for example alkyl sulfonate and polyoxyethylene alkyl ether sulfate etc especially are desirable evenamong them.

[0036]

Concrete operation of reduction step is done for example following way.

When total amount it soaks it is a protein modifier aqueous solution. for example urea of 3 - 10 M (mol/l) of satisfactory 5~40 weight multiple, to soak namely, keratin containing substance in urea aqueous solution of 5 - 8 M, including reductant or reductant and detergent after plugging it does container, 1 - 24 hours heating and stirring does with room temperature~100 deg C.

[0037]

In above-mentioned reduction step, when ultrasound is irradiated to the reaction system, time when it promotes reduction extraction action it to be possible, requires in reduction step can be shortened.

ultrasound irradiation probe type, can use ultrasound irradiation device of bath type or other public knowledge.

Strength of ultrasound irradiation differs depending upon size of reaction system, but when size of for example reaction system is 1 liters or less, it is a satisfactory with theoutput 50 - 200 W.

[0038]

Passing by above-mentioned reduction step, because reaction mixture which itacquires includes insoluble matter, it precipitates reduction keratin afterremoving this with centrifugal separation and filtration, due to salt precipitation.

[0039]

salt precipitation adds sodium chloride, ammonium sulfate, sodium sulfate or other inorganic salt to aqueous solution after description above insoluble matter removing, it is done by .

At time of this salt precipitation, above-mentioned aqueous solution is designated as weak acidity (pH 3~5, especially 3.5 vicinity are ideal) including hydrochloric acid or other acid, it is desirable.

In addition, combined addition it does acetone and methanol, ethanol or other polar organic solvent, is possible to increase salting out effect.

[0040]

inorganic salt tries addition quantity of inorganic salt at time of this salt precipitation, that becomes concentration of 0.1 - 2



去したもの)に対して無機塩が 0.1~2M の濃度になるようにすることが適しており、特に 0.5~0.7M の濃度になるようにすることが好ましい。

[0041]

塩析時の温度は 0 deg C 近辺から 40 deg C の範囲が適しており、塩析に要する時間は短時間で、長くても 10 分間程度をみておけば充分である。

[0042]

上記のようにして固形物として得られた還元ケラチンは、水洗後、必要に応じ凍結乾燥法などにより粉末とするか、あるいはアンモニアなどで弱アルカリ(pH8~9)としつつ還元ケラチンに対して 5~50 重量%の界面活性剤を含んだ水溶液(酸化防止のために還元剤を少量含有させてもよい)を加えて可溶化して透明な水溶液とすることができる。

[0043]

この水溶液中での還元ケラチンの濃度は、使用した界面活性剤を含んだ水溶液の量で 0.1~10 重量%程度に制御することができるが、抽出と塩析の操作工程を簡便化するため、特に1~5 重量%程度にしておくことが好ましい。

この水溶液は薄いミルク状になっている場合が あるが、この場合はさらに濾過処理することにより、透明度を上げることができる。

[0044]

上記のようにして得られた還元ケラチンは、ポリアクリルアミド電気泳動法で分子量を測定すると、原料として用いたケラチン含有物質によって若干異なるが、分子量30,000~130,000のものを80%以上含んでおり、分子量15,000以下のものは実質上含んでいない。

[0045]

同じ条件下で抽出された還元ケラチンを透析や限外濾過処理で水溶液として得る方法では、分子量 15,000~130,000 のものを主成分としているものの、分子量 15,000 以下のものが 0.5~1 割程度混在している。

そのため、後記の試験例で明らかにするように、フィルム化した時の強度は本発明の還元ケラチンをフィルム化したものに比べて低い。

M vis-a-vis keratin element extracted liquid (Those which remove cuticle or other insoluble matter.) we are suitable, to become concentration of especially 0.5- $0.7\,M$ try, it is desirable.

[0041]

As for temperature at time of salt precipitation range of 40 deg C issuitable from 0 deg C neighborhoods and, time when if it requires in salt precipitation with short time, being long, looks at 10 min extent, it is a satisfactory.

[0042]

As description above while reduction keratin which it acquires as solid to make powder hyophilization method etc with after water wash and according to need, or (pH 8~9) with doing weak alkali with such as ammonia solubilizing doing including aqueous solution (trace it is possible to contain reductant because of oxidation prevention.) which includes detergent of 5 - 50 weight%, vis-a-vis reduction keratin it can make clear water solution.

[0043]

At quantity of aqueous solution which includes detergent which is used it can control concentration of reduction keratin in this aqueous solution, in 0.1 -10 weight% extent, but in order to simplify operation step of extractionand salt precipitation, it makes especially 1 - 5 weight% extent, it is desirable.

As for this aqueous solution there are times when it becomes thin milk condition, but in this case clarity is increased furthermore by the fitration doing, it is possible.

[0044]

Reduction keratin which it acquires as description above, when the molecular weight is measured with polyacrylamide electrophoresis method, differs somewhat in keratin containing substance which it uses as starting material, but 80% or more we include those of the molecular weight 30,000~130,000, those of molecular weight 15,00 0 or below do not include with respect to substance.

[0045

Reduction keratin which is extracted under same condition with the method which can as aqueous solution, although those of molecular weight 15,000~130,000 are designated as main component, those of molecular weight 15,00 0 or below 0.5 - 10% extent have existed together with dialysis and ultrafiltration.

Because of that, way with Test Example of postscript it makes clear, when film formation doing, intensity is low in comparison with those which thereduction keratin of this invention film formation are done.

[0046]

また、本発明で得られた還元ケラチンをアミノ酸分析すると、原料として使用したケラチン含有物質によって若干変動するものの、アミノ酸 100 残基当りシステインを 4~16 個有している。

[0047]

本発明の方法により還元ケラチンの製造に要する時間は、透析や限外濾過処理による既知の方法に比べて、大幅に短縮することができる。

たとえば、上記既知の方法では、100ml のケラチン抽出液につき透析や限外濾過に 10~50 時間程度要するが、本発明の方法による場合、塩析は短時間で行われるので、大幅な時間短縮を達成できる。

[0048]

また、本発明により還元ケラチンを製造する場合は、尿素などの蛋白質変成剤の回収と再使用が容易である。

すなわち、従来の透析や限外濾過では、還元ケラチンと蛋白質変成剤や残余の還元剤などを大量(単離還元ケラチン1g当り1~2リットル)のしかもイオン交換水や蒸留水などの清浄な水を使用して分離するため、蛋白質変成剤などは大量の水に溶解しており、その回収、再使用がきわめて困難であり、また、その廃水処理にあたって大規模な公害対策も必要になる。

[0049]

これに対して、本発明では水道水を使用することができ、しかもその消費量は単離還元ケラチン 1g 当り約 0.2 リットルと格段と少なく、蛋白質変成剤などの回収と再使用が容易である。

もとより、本発明によれば、水の大量使用の必要がなく、水の浪費がない。

[0050]

【実施例】

つぎに、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0051]

実施例1

羊毛(Collidale 種より採取)20g を 5M 尿素水溶

invention film formation are done.

[0046]

In addition, when reduction keratin which is acquired with this invention amino acid analysis is done, although it fluctuates somewhat with keratin containing substance which you use as starting material, per amino acid 100 residue 4 - 16 it has possessed the cysteine.

[0047]

greatly it can shorten time when it requires in production of reduction keratin with method of this invention, with dialysis and ultrafiltration in comparison with known method.

With for example above-mentioned known method, 10 - 50 hours extent it requires in dialysis and ultrafiltration concerning keratin extracted liquid of 100 ml, but with method of this invention when, because salt precipitation is done with short time, large time shortening can be achieved.

[0048]

In addition, when reduction keratin is produced with this invention, recovery and reuse of urea or other protein modifier are easy.

With namely, conventional dialysis and ultrafiltration, in order reduction keratin and the protein modifier and reductant etc of remainder using furthermore deionized water and distilled water or other clean water of large scale (Isolation reduction keratin per gram 1~2 liter), to separate, we melt protein modifier etc inwater of large scale, recovery and reuse quite are difficult, inaddition, also large scale pollution countermeasure becomes necessary at time of waste water treatment.

[0049]

Vis-a-vis this, uses tap water be able to do with this invention, furthermore consumed amount isolation reduction keratin per gram approximately 0.2 liter and marked is little, protein modifier or other recovery and reuse easy.

From first, according to this invention, there is not a necessity of large scale use of water, there is not waste of water.

[0050]

[Working Example(s)]

Next, listing Working Example, furthermore you explain this invention in detail, but this invention is not something where are limited in only those Working Example.

[0051]

Working Example 1

wool (From Co llidale kind recovery) it soaked 20 g in 5

液 550g に浸漬し、2-メルカプトエタノール 25ml を添加した後、容器を密栓し、60 deg C にて 24 時間振盪攪拌した。

反応液を室温に戻し、不溶物を濾過により除去 した後、濾液を塩酸で pH5 に調整し、その後、 硫酸ナトリウム 55g を添加して塩析し、密栓、提 拌した後、遠心分離した。

[0052]

得られた白色沈殿物を 2-メルカプトエタノールを 0.3 重量%含む水で洗浄し、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)3g と 2-メルカプトエタノール 0.6g を添加した水 200ml を加え、アンモニアで pH8~9 に調整しつつ、溶解した。

[0053]

この水溶液 10gを Lowry 法により蛋白定量したところ、0.35g の還元ケラチンを含んでおり、この水溶液中の還元ケラチン濃度は 3.5 重量%であって、収率は 35%であった。

また上記水溶液を凍結乾燥して得た還元ケラチン粉末のアミノ酸分析を行ったところ、アミノ酸100残基当りシステインが8.4個、シスチンが1.5個であった。

[0054]

また、上記還元ケラチン粉末の分子量をポリアクリルアミド電気泳動法で調べたところ、分子量40,000から60,000のものが約90%であり、分子量30,000未満のものは5%以下であった。

[0055]

実施例2

羊毛(Collidale 種より採取)4g を 5M 尿素水溶液 130ml に浸漬し、2-メルカプトエタノール6mlを添加した後、容器を密栓、攪拌し、約 50 deg C で 5 時間、200W の出力にて超音波照射した。

反応液を室温に戻し、不溶物を濾過により除去した後、濾液を塩酸で弱酸性(pH5)にし、硫酸ナトリウム 13g を添加すると共に攪拌すると、塩析により還元ケラチンが沈殿した。

[0056]

沈殿物を遠心分離で液から分離し、得られた還元ケラチンを2-メルカプトエタノールを0.3 重量%含む水で水洗した後、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)0.75gと2-メルカプトエタノール0.6gを添加

Murea aqueous solution 550g, after adding 2 -mercaptoethanol 25 ml, the plugging it did container, 24 hours shaking agitated with 60 deg C.

reaction mixture was reset to room temperature, after removing insoluble matter withfiltration, filtrate was adjusted pH 5 with hydrochloric acid, afterthat, it added sodium sulfate 55g and salt precipitation did, plugging, after agitating, centrifugal separation it did.

[0052]

While white precipitate which it acquires washing with water which 2-mercaptoethanol 0.3 wt% is included, adjusting pH 8~9 with ammonia the sodium dodecyl sulfate (SD S) 3 g and including water 200 ml which 2-mercaptoethanol 0.6g isadded, it melted.

[0053]

This aqueous solution 10g with Lowry method when protein quantification it does, we included thereduction keratin of 0.35 g, as for reduction keratin concentration in this aqueous solution with 3.5 weight%, as for yield it was 35%.

In addition lyophilizing doing above-mentioned aqueous solution, when it did the amino acid analysis of reduction keratin powder which it acquires, per amino acid 100 residue cysteine was 8.4, cystine 1.5.

[0054]

In addition, when molecular weight of above-mentioned reduction keratin powder wasinspected with polyacrylamide electrophoresis method, those of molecular weight 40,00 0 to 6 0,000 approximately 90%, those under molecular weight 30,000 were 5% or less.

[0055]

Working Example 2

wool (From Co llidale kind recovery) it soaked 4 g in 5 Murea aqueous solution 130 ml, after adding 2 -mercaptoethanol 6 ml, the plugging, it agitated container, with approximately 50 deg C ultrasound irradiation didwith output of 5 hours, 200W.

reaction mixture is reset to room temperature, as after removing insoluble matter withfiltration, filtrate with hydrochloric acid is designated as weak acidity (pH 5), sodium sulfate 13g is added, when it agitates, reduction keratin precipitateddue to salt precipitation.

[0056]

precipitate was separated from liquid with centrifugal separation, reduction keratin which is acquired water wash after doing, sodium dodecyl sulfate (SDS) 0.75 g and were melted in water 100 ml which 2 -mercaptoethanol 0.6g is

した水 100ml に溶解した。

[0057]

この水溶液 10gを Lowry 法により蛋白定量したところ、0.2g の還元ケラチンを含んでおり、水溶液中の還元ケラチン濃度は 2 重量%であって、収率は約50%であった。

また上記水溶液を凍結乾燥して得た還元ケラチン粉末のアミノ酸分析を行ったところ、アミノ酸100残基当りシステインが8.5個であった。

[0058]

また、上記還元ケラチン粉末の分子量をポリアクリルアミド電気泳動法で調べたところ、分子量30,000 から 120,000 のものが 90%以上であり、分子量30,000 未満のものは5%以下であった。

[0059]

比較例 1

羊毛(Collidale 種より採取)20g を 8M 尿素水溶液 370g に浸漬し、ドデシル硫酸ナトリウム 12g と 2-メルカプトエタノール 35ml を添加した。

ついで容器を密栓し、60 deg Cにて24 時間振盪 攪拌した。

反応物を室温に戻し、不溶物を濾過により除去 した。

遮液をセロファンチューブに入れ、2-メルカプト エタノールを0.2 重量%溶解させたイオン交換水 7リットルに対してそれぞれ24時間ずつかけて2 回透析した。

[0060]

得られた無色透明の透析液の蛋白定量を Lowry 法により行ったところ、透析液 10g につき 0.23g の還元ケラチンを含んでおり、液中の還元 ケラチンの濃度は 2.3 重量%であった。

[0061]

また、上記水溶液を凍結乾燥して得た還元ケラチン粉末の分子量をポリアクリルアミド電気泳動法で調べたところ、分子量 15,000~70,000のものが主成分であって全体の約 80%を占めていたが、分子量 24,000以下のものを約20%含有していた。

added withwater which 2 -mercaptoethanol 0.3 wt% is included.

[0057]

This aqueous solution 10g with Lowry method when protein quantification it does, we included thereduction keratin of 0.2 g, as for reduction keratin concentration in aqueous solution with 2 wt%, as for yield approximately it was 50%.

In addition lyophilizing doing above-mentioned aqueous solution, when it did the amino acid analysis of reduction keratin powder which it acquires, per amino acid 100 residue cysteine was 8.5.

[0058]

In addition, when molecular weight of above-mentioned reduction keratin powder wasinspected with polyacrylamide electrophoresis method, those of molecular weight 30,000 to 1 20,000 being 90% or more, thoseunder molecular weight 30,000 were 5% or less.

[0059]

Comparative Example 1

wool (From Co Ilidale kind recovery) 20 g were soaked in 8 Murea aqueous solution 370g, sodium dodecyl sulfate 12g and 2 -mercaptoethanol 35 ml were added.

Next, plugging it did container, 24 hours shaking agitated with 60 deg C.

reaction product was reset to room temperature, insoluble matter was removed withfiltration.

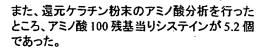
You inserted filtrate in cellophane tube, applying 24 hours each respectively vis-a-vis deionized water 7 liter which 2 -mercaptoethanol 0.2 wt% is melted, twice dialysis you did.

[0060]

When protein quantification of dialysis liquid of colorless and transparent which it acquires was donewith Lowry method, we included reduction keratin of 0.23 g concerning dialysis liquid 10g, concentration of reduction keratin in liquid was 2.3 wt%.

[0061]

In addition, lyophilizing doing above-mentioned aqueous solution, when youinspected molecular weight of reduction keratin powder which it acquires with polyacrylamide electrophoresis method, those of molecular weight 15,000~70,000 being main component, it occupiedapproximately 80% of entirety, but those of molecular weight 24,00 0 or below approximately 20% were contained.



[0062]

試験例1

実施例 1~2 および比較例 1 で得られた還元ケラチンの水溶液それぞれ 6mlに 75 重量%グリセリン水溶液 0.2ml を加え、それらをそれぞれ別々に水平な底面を持つ円形ガラス容器(直径 6cm)に流し、室温、大気中で乾燥した。

その後、80~90 deg C で 15 分間加熱処理した後、水中に入れ、ガラス容器から剥離してきた還元ケラチンのフィルムを取り出した。

[0063]

得られたフィルムの強伸度をオートグラフにより 測定した。

その結果を表1に示す。

なお、測定にあたっての試料の調整および測定 条件は次の通りである。

[0064]

試料:得られたフィルムを風乾した後、80 deg C で 20 分間熱処理し、その後、室温まで戻す。

[0065]

測定条件:相対湿度 65%の雰囲気中、引張速度 200mm/min で測定する。

[0066]

【表』]

In addition, when amino acid analysis of reduction keratin powder was done, per amino acid 100 residue cysteine was 5.2.

[0062]

Test Example 1

aqueous solution of reduction keratin which is acquired with Working Example 1~2 and Comparative Example 1 respectively those it let flow to round glass container (diameter 6 cm) which eachone separately has horizontal bottom surface in 6 ml including 75 weight% glycerine aqueous solution 0.2 ml, dried in room temperature, atmosphere.

After that, 15 min heat treatment after doing, you inserted in underwater with 80 -90 deg C, you removed film of reduction keratin which peels offfrom glass container.

[0063]

tenacity of film which it acquires was measured due to the autograph .

Result is shown in Table 1.

Furthermore, adjustment and measurement condition of sample at time of measurement are as follows.

[0064]

sample: air dry after doing film which is acquired, 20 min thermal processing it does with 80 deg C, after that, resets to room temperature.

[0065]

In atmosphere of measurement condition: relative humidity 65%, it measures with strain rate 200 mm/min.

[0066]

[Table 1]

フィルム	厚さ	強伸度	ヤング率
実施例1	39 µm	1. 28 kg/mm ²	28 k g/mm²
実施例2	3.7 μm	1. 35 kg/mm ²	27 k g/mm²
比較例1	40μm	1. 09 kg/mm ³	23.6kg/mm ²

[0067]

表 1 に示すように、実施例 1~2 で製造した還元 ケラチンから作製したフィルムは、比較例 1 で製

[0067]

As shown in Table 1, as for film which is produced from the reduction keratin which is produced with Working

造した還元ケラチンから作製したフィルムに比べて、強伸度が大きい。

[0068]

【発明の効果】

本発明によれば、高分子量成分が多く、かつ架 橋可能なチオール基を有する還元ケラチンを短 時間で製造することができる。

[0069]

そして、得られた還元ケラチンは、架橋可能なチオール基を有することと、高分子量成分が多いという特性を利用して、たとえば膜、フィルム、繊維、スポンジなどの産業用品の製造に好適に使用できる。

Example 1~2, tenacity is largein comparison with film which is produced from reduction keratin which is produced with Comparative Example 1.

[0068]

[Effects of the Invention]

According to this invention, reduction keratin where high molecular weight component is many, at same time possesses crosslinkable thiol group can be produced with short time.

[0069]

And, making use of characteristic that, is many a thing and a high molecular weight component whichpossess crosslinkable thiol group you can use for ideal reduction keratin which isacquired, in production of for example film, film, fiber, sponge or other industry supplies.